

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 44 12 759 A 1**

②① Aktenzeichen: P 44 12 759.6
②② Anmeldetag: 13. 4. 94
④③ Offenlegungstag: 19. 10. 95

⑤① Int. Cl.⁶:
C 09 J 175/04
C 09 J 11/04
C 08 G 18/10
// C 08 K 3/34, 3/36

DE 44 12 759 A 1

⑦① Anmelder:
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

⑦② Erfinder:
Engeldinger, Hans Karl, 22159 Hamburg, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-AS 19 28 129
US 51 10 834
EP 02 00 801 A1

JP 4-296381 A., In: Patents Abstracts of Japan,
C-1032, March 5, 1993, Vol.17, No. 108;
Abstracts Profile 1991, Ref. 91-225887/31 zu
JP 3143-981-A;

⑤④ Polyurethan-Klebstoff für tragende Holzbauteile

⑤⑦ Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoff, insbesondere für
tragende Holzbauteile, gekennzeichnet durch einen Gehalt
a) 50-95 Gew.-% isocyanathaltigen Polyurethanpräpolyme-
ren,
b) 2-8 Gew.-% hydrophobes Siliciumdioxid, und
c) 2-6 Gew.-% pulverförmiges Molekularsieb (Zeolith),
ggf. neben weiteren üblichen Zusatzstoffen und/oder Be-
schleunigern.

DE 44 12 759 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 042/204

5/30

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Einkomponenten-Klebstoff, der insbesondere für tragende Holzbauteile geeignet ist.

Die holzverarbeitende Industrie erstellt Balken für den Einsatz im Baugewerbe, z. B. als tragende Konstruktion beim Bau großer Hallen. Solche Holzbalken werden durch Zusammenleimen mehrerer Bretter übereinander gefertigt. Anders als mit naturgewachsenen Balken aus einem Stamm lassen sich durch diese Schichtverleimung höhere und gleichmäßigere Festigkeiten erzielen. Auch das Krümmen und Verziehen der Balken aufgrund wechselnder Temperatur und Feuchtigkeit wird damit vermieden. Ebenfalls durch Verkleben wird die kraftschlüssige Verbindung von Balken bei der sogenannten "Keilzinkenverbindung" herbeigeführt.

Klebstoffe, die für solche tragenden Holzkonstruktionen verwendet werden, bedürfen einer amtlichen Zulassung durch ein staatlich autorisiertes Institut. Für Deutschland ist dies die FMPA (Forschungs- und Materialprüfungsanstalt in Stuttgart. Die FMPA erteilt die Zulassung erst nach ausgedehnten Untersuchungen über das Festigkeitsverhalten verleimter Originalteile und Prüfkörper unter verschiedenen klimatischen Bedingungen.

Die bisher zugelassenen und im Einsatz befindlichen Klebstoffe basieren hauptsächlich auf Resorcin- bzw. Harnstoff/Melamin-Harzbasis. Die chemische Härtung dieser Produkte beruht auf einem Polykondensationsprozeß phenolischer OH-Gruppen mit Formaldehyd, das z. B. durch einen Härter wie Paraformaldehyd oder Hexamethylentetramin eingebracht wird. Bei der Härtungsreaktion wird überschüssiges Formaldehyd in der Klebfuge freigesetzt, das über lange Zeiträume an die Umgebung abgesondert werden kann. Formaldehyd steht jedoch im Verdacht gesundheitsschädigender Wirkung. Daher hat man z. B. bei der Herstellung von Spanplatten bereits weitgehend auf den Einsatz von Resorcinharzen verzichtet.

Aufgabe war es, einen formaldehydfreien Klebstoff zu entwickeln, der für die Herstellung tragender Holzbauteile geeignet ist, und die entsprechende Zulassung zu erreichen.

Der erfindungsgemäße Klebstoff basiert auf isocyanathaltigen Polyurethanpräpolymeren, die mit Wasser — auch aus der natürlich vorhandenen Holzfeuchtigkeit — zu einem festen, elastischen Endprodukt aushärten.

Derartige Polyurethanpräpolymere werden üblicherweise aus Roh- oder Rein-MDI (Diphenylmethandiisocyanat) durch Reaktionen mit hydroxylhaltigen Stoffen, vornehmlich Polyestern oder Polyethern oder Mischungen daraus hergestellt. Das molare Verhältnis der Reaktionspartner muß so gewählt werden, daß die Isocyanatgruppen überwiegen, um ein reaktionsfähiges, mit Feuchtigkeit härtenden Endprodukt zu erhalten.

Der Isocyanatgehalt darf nicht zu niedrig sein, da die Härtungsreaktion dann zu schwach ausgeprägt ist und der Klebstoff demzufolge zu weich bleibt. Er darf nicht zu hoch sein, denn dann könnte der Feuchtegehalt in dem zu verklebenden Holz für die Vernetzung nicht ausreichen. Eine zusätzliche Wasserdosierung beim Klebprozeß wäre nötig, und der Klebstoff könnte durch enge Vernetzung zu einem sprödharten Produkt aushärten. Ohne solche zusätzliche Befeuchtung wäre mit einer allmählichen langfristigen Versprödung der Klebfuge zu rechnen. Unter Berücksichtigung dieser Umstände sollte der Isocyanat-Gehalt zwischen 8 und 16 Gew.-% betragen, vornehmlich über 10 Gew.-%.

Die chemische Reaktion der Isocyanate mit den leicht beweglichen Wassermolekülen führt unter Abspaltung von CO_2 zu Polyharnstoff. Sie stellt den hauptsächlichsten Härtungsprozeß dar.

Isocyanate sind zudem in der Lage, mit OH-Gruppen der Zellulose und des Lignins aus dem Holz eine chemische Reaktion einzugehen, und dies ohne CO_2 -Abspaltung.

Diese Reaktion bewirkt eine hohe spezifische Adhäsion zum Holz. Im grenznahen Bereich der Holzoberfläche entsteht ein kompakter Klebstoff-Film. Die beschriebenen Effekte verstärken die besondere Eignung des erfindungsgemäßen Klebstoffs für die konstruktive Holzverklebung.

Ein weiterer Gesichtspunkt für die Anwendbarkeit des Klebstoffes ist Konsistenz. Die bei der Holzverleimung üblichen Applikationstechniken (Walzenauftragswerke oder Pumpen/Düsen-Systeme) verlangen von dem Klebstoff eine gewisse Fließfähigkeit.

Andererseits darf das Produkt nicht so niedrigviskos sein, daß es von dem Holz absorbiert wird, also "wegschlägt". Eine gewisse Penetration in die grenznahe Holzschicht wirkt sich allerdings positiv aus, da die physikalische Verankerung die Klebfestigkeit erhöht. Produkte mit dynamischen Viskositäten zwischen 100 und 300 Pa·s (nach Brookfield) entsprachen den Anforderungen. Durch Kombinationen aus Verdickungsmitteln und Füllstoffen konnten wir die gewünschte Konsistenz erreichen.

Als geeignete Verdickungsmittel fanden wir hydrophobierte Siliciumdioxide heraus, bei Mengenanteilen zwischen 2 und 8 Gew.-%, die vorzugsweise feindispers sind. Durch die Hydrophobierung enthalten diese Verdicker keine Feuchtigkeit, so daß deren Zugabe zu dem Prepolymer die Lagerstabilität nicht beeinträchtigt.

Als Zusatzstoffe geeignet sind die meisten handelsüblichen mineralischen Füllstoffe, z. B. Kreide, Dolomite und Silikate — mit der Einschränkung, daß sie einen Feuchtegehalt von unter 0,1 Gew.-% aufweisen müssen. Die Mengenanteile der Füllstoffe können variieren zwischen 0—40 Gew.-%.

Eine Erhöhung der Reaktivität des Klebstoffes kann durch Zugabe bekannter Beschleuniger, z. B. metallorganischer wie Dibutyldizinnlaurat oder aminischer wie Diazabicyclooctan in geringen Dosen bis 0,1 Gew.-% erreicht werden.

Überraschend stellte sich heraus, daß die Zugabe von pulverförmigem Molekularsieb vom Typ "Zeolithe" die Lagerstabilität des Klebstoffes erheblich steigert. Dabei ist es eine in der Fachwelt verbreitete Meinung, daß derartige Stoffe überhaupt nicht in einen solchen Kleber gehören, da sie die Lagerstabilität beeinträchtigen würden. Mit einem Mengenanteil von weniger als 2—6 Gew.-% Molekularsieb konnten wir jedoch eine Lagerstabilität von ca. 1 1/2 Jahren erreichen.

Anteil in Gew.-%.
vorzugsweise

Beispiel

Produkt

Isocyanato-Polymer	(Desmodur VPKA 8331, Bayer AG)	50 - 95	75 - 92
Dolomit, gemahlen	(Mikrodolomit, Grolmann)	0 - 40	15 - 20
hydrophobes Siliciumdioxid	(Aerosil R 202, Degussa)	2 - 8	3 - 5
Dibutylzinndilaurat	(Irgastab DBTL, Ciba-Geigy)	0 - 0,1	0 - 0,05
Zeolith-Pulver	(Baylith - L, Bayer AG)	2 - 6	3 - 5

Die Bestandteile werden vorzugsweise in einem geschlossenen Mischer mit Planetenrührwerk unter Stickstoff (zwecks Anschluß von Feuchtigkeit) homogen gerührt. Die Abfüllung in Einzelgebinde erfolgt ebenfalls weitgehend unter Stickstoff.

Beispiel 1

	Produkt	Anteil in Gew.-%
5	Isocyanat-Präpolymer	75,00
	Dolomit, gemahlen	18,00
	Siliciumdioxid, hydrophob	3,08
	Dibutyl-Zinndilaurat	0,02
10	Zeolith-Pulver	3,90

Mit diesem Produkt fanden wir

- eine Viskosität nach Brookfield bei 25°C von 170 Pa·s
- eine Zugscherfestigkeit am Buchenholz von 12 N/mm² unter Materialbruch.

Wir verklebten zwei Bretter mit einer Holzfeuchte von 12% bei einem Raumklima von 20°C und 65% rel. Luftfeuchte. Die Klebschichtdicke betrug 200 µm. Die Mindestpreßzeit bis zum Erreichen der Anfangshaftung betrug 9 Stunden. Danach konnte der Verbund entspannt, transportiert und bearbeitet werden. Die Endfestigkeit war nach 2 bis 3 Tagen erreicht.

Patentansprüche

1. Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoff, insbesondere für tragende Holzbauteile, gekennzeichnet durch einen Gehalt
 - a) 50—95 Gew.-% isocyanathaltigen Polyurethanpräpolymeren,
 - b) 2—8 Gew.-% hydrophobes Siliciumdioxid, und
 - c) 2—6 Gew.-% pulverförmiges Molekularsieb (Zeolith),
 ggf. neben weiteren üblichen Zusatzstoffen und/oder Beschleunigern.
2. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Isocyanat-Gehalt im Präpolymer 8—16 Gew.-%, insbesondere 10—16 Gew.-% beträgt.
3. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er eine dynamische Viskosität von 100—300 Pa·s (nach Brookfield) aufweist.
4. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er bis zu 40 Gew.-% enthält, die einen Feuchtegehalt von unter 0,1 Gew.-% aufweisen.
5. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er bis zum 0,1 Gew.-% Beschleuniger enthält.
6. Klebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 75 Gew.-% Isocyanato-Präpolymer, 18 Gew.-% gemahlenen Dolomit, 3,08 Gew.-% hydrophoben Siliciumdioxid, 0,02 Gew.-% Dibutyl-Zinndilaurat und 3,9 Gew.-% Zeolith-Pulver.
7. Verwendung eines Klebstoffs nach einem der Ansprüche 1—7 für tragende Holzbauteile.